

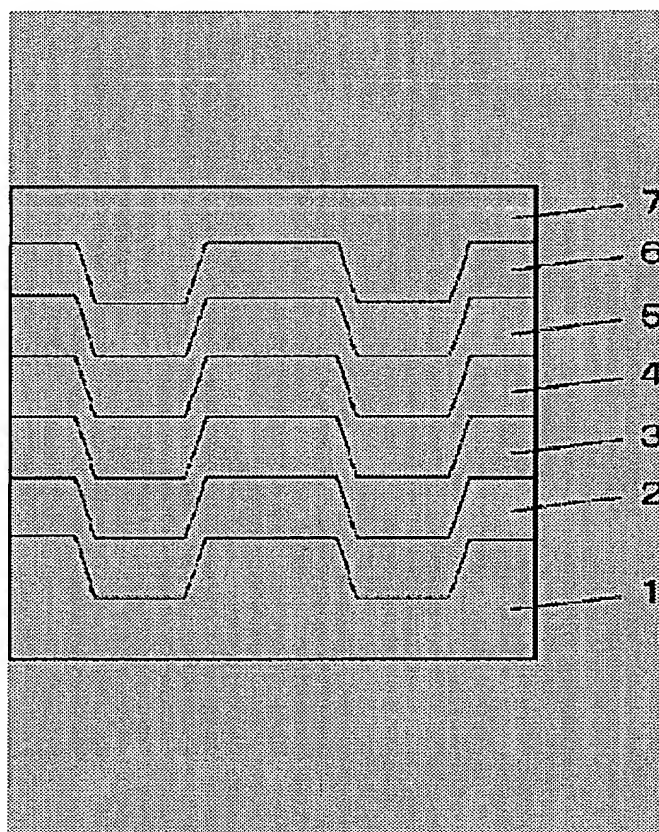
# OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

**Patent number:** JP2002002116  
**Publication date:** 2002-01-08  
**Inventor:** MIURA YUJI; HANAOKA KATSUNARI; ONAKI NOBUAKI; HARIGAI MASATO; DEGUCHI KOJI; FURUKAWA RYUICHI; OTANI WATARU; SHIBATA KIYOTO; AMAN YASUTOMO  
**Applicant:** RICOH CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** B41M5/26; G11B7/24; G11B7/26  
- **european:**  
**Application number:** JP20000285730 20000920  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP2002002116

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a phase change type optical information recording medium having a recording layer with a quasistable  $\text{Sb}_3\text{Te}$  phase belonging to a low cost space group  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  and its manufacturing method, in which an initializing process is made unnecessary.

**SOLUTION:** In the optical information recording medium having a recording layer made of a phase change recording material having Sb and Te, the recording layer has the quasistable  $\text{Sb}_3\text{Te}$  phase belonging to the space group  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  and, a crystallization promoting layer including Bi atom contacting with at least some part of the recording layer. This medium is produced by laminating at least a first dielectric layer, the recording layer, a second dielectric layer and a reflective radiating layer under the condition that the crystallization promoting layer made of either one among aluminum and aluminum compound, indium and indium compound and thallium and thallium compound contacts with at least some part of the recording layer and its manufacturing method is explained.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-2116  
(P2002-2116A)

(43) 公開日 平成14年1月8日 (2002.1.8)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I          | テ-マ-ト*(参考)        |
|---------------------------|-------|--------------|-------------------|
| B 4 1 M 5/26              |       | G 1 1 B 7/24 | 5 1 1 2 H 1 1 1   |
| G 1 1 B 7/24              | 5 1 1 |              | 5 2 2 D 5 D 0 2 9 |
|                           | 5 2 2 | 7/26         | 5 3 1 5 D 1 2 1   |
| 7/26                      | 5 3 1 | B 4 1 M 5/26 | X                 |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-285730(P2000-285730)

(22) 出願日 平成12年9月20日 (2000.9.20)

(31) 優先権主張番号 特願平11-266970

(32) 優先日 平成11年9月21日 (1999.9.21)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-117774(P2000-117774)

(32) 優先日 平成12年4月19日 (2000.4.19)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006747  
株式会社リコー  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 三浦 裕司  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 花岡 克成  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74) 代理人 100074505  
弁理士 池浦 敏明

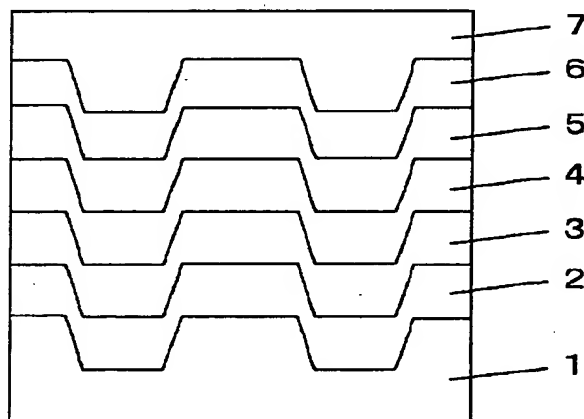
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光情報記録媒体及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 初期化プロセスを不要とし、かつ低コストの空間群Fm3mに属する準安定Sb<sub>2</sub>Te相を有する記録層を持つ相変化型の光情報記録媒体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 Sb及びTeを有する相変化記録材料を記録層とする光情報記録媒体であって、該記録層が空間群Fm3mに属する準安定Sb<sub>2</sub>Te相を有し、かつ該記録層の少なくとも一部分に接してBi原子を含む結晶化促進層を設けたことを特徴とする光情報記録媒体、基板上に少なくとも、第1の誘電体層、記録層、第2の誘電体層及び反射放熱層を積層し、該記録層の少なくとも一部分に接して結晶化促進層を設け、該結晶化促進層が、Al、Al化合物、In、In化合物、Tl、Tl化合物のいずれかであることを特徴とする光情報記録媒体及びその製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sb及びTeを有する相変化記録材料を記録層とする光情報記録媒体であって、該記録層が空間群Fm3mに属する準安定Sb<sub>2</sub>Te相を有し、かつ該記録層の少なくとも一部分に接してBi原子を含む結晶化促進層を設けたことを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項2】 記録層がIb族元素、II族元素、III族元素、IV族元素、V族元素、VI族元素、希土類元素及び遷移金属元素から選ばれた少なくとも1種の元素を有するものである請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項3】 IV族元素が、Geである請求項2に記載の光情報記録媒体。

【請求項4】 該結晶化促進層の膜厚が、0.5～5.0nmである請求項1～3のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項5】 基板上に少なくとも、第1の誘電体層、記録層、第2の誘電体層及び反射放熱層を積層し、該記録層の少なくとも一部分に接して結晶化促進層を設け、該結晶化促進層が、Al、Al化合物、In、In化合物、Tl、Tl化合物のいずれかであることを特徴とする光情報記録媒体。

【請求項6】 エネルギービームを照射してアモルファス記録マークを形成する際、記録層と結晶化促進層が混合されて形成されたアモルファスマークの結晶化温度が160℃以上である請求項記載の光情報記録媒体。

【請求項7】 エネルギービームを照射してアモルファス記録マークを形成する際、結晶化促進層材料が、記録層に拡散、混合して結晶化促進層が消滅するものである請求項5に記載の光情報記録媒体。

【請求項8】 基板上に少なくとも第1の誘電体層、空間群Fm3mに属する準安定Sb<sub>2</sub>Te相を有する記録層、第2の誘電体層及び反射放熱層を、真空製膜法により積層する工程を有する光情報記録媒体の製造方法において、該記録層の少なくとも一部分に接してBi原子を含む結晶化促進層を製膜する工程を有することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光情報記録媒体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、初期化プロセスを不要とし、保存信頼性に優れた書き換えが可能な相変化型の光情報記録媒体及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】レーザビーム照射による情報の記録、再生及び消去が可能な光情報記録媒体として、結晶状態と非晶質（アモルファス）状態の可逆的相変化を利用した相変化型光情報記録媒体があり、DVD-RAM、-RW、+RWなどのメディアとしての商品化が期待されている。

【0003】本発明者らは、これまでに上記相変化型光情報記録媒体のうち、記録層を空間群Fm3mに属する準安定Sb<sub>2</sub>Te相を有することを特徴とする記録層により構成したものについて研究、開発を進めてきた（特願平10-217069号公報等）。この準安定相は、Sb-Te共晶構造の記録層とは異なっており、SbとSb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>とに分離せず、結晶粒界に起因する記録マークの乱れも生じないものであり、そのため、空間群Fm3mに属する準安定Sb<sub>2</sub>Te相を有することを特徴とする記録層を用いたものは、高密度記録が可能となるという長所をもっている。さらに、この準安定Sb<sub>2</sub>Te相を有することを特徴とする記録層は、繰り返し記録時の熱衝撃に強いいため、優れた繰り返し記録特性を有しているものである。

【0004】ところで、上記の準安定Sb<sub>2</sub>Te相を有する記録層を用いた相変化型光情報記録媒体では、記録層はスパッタリング、蒸着などの真空製膜法で製膜され、製膜直後の膜は、通常、非晶質状態となっている。一方、製品化された光情報記録媒体の記録層は結晶状態でなければならない。なぜなら、相変化を利用する書き換え型の光情報記録媒体では、一般に記録膜が記録状態では非晶質状態に、消去（初期化）状態では結晶状態に設定されるからである。このため、記録層の製膜後に、レーザビーム照射などの熱処理を施して記録層を結晶化させる初期化プロセスが必要であった。

【0005】しかしながら、上記初期化プロセスには30秒以上の時間が必要であるため、スループットがダウンし、量産を行う場合には初期化プロセスのための装置が多数必要となり、設備費が高くなり、その結果、製品コストの上昇を招くという不都合があった。

【0006】また、相変化記録方式の光ディスクは、安価なポリカーボネート基板を使用するために、その製造プロセスの薄膜成膜工程の温度は、120℃～150℃程度以下で行われる。それゆえ、信頼性に優れていて、現在量産されているTc150℃以上の相変化記録層は、アズデポではアモルファスである。そのため、成膜プロセス後に、半導体レーザーを用いて、30秒以上かけて記録層を結晶化する、通称、バルクイレース初期化プロセスが必要となる。しかしながら、この初期化プロセスの時間が長い事で、スループットがダウンすること、及び多数台の装置が必要となるため設備費高価になること等の問題があるため、プロセス時間短縮について工夫がされてきた。そこで、この初期化プロセスのプロセス時間短縮について工夫がされてきた。

【0007】特開平5-342629（日立マクセル）の場合、結晶化温度120℃以下の結晶化補助層を設けている。補助層は、記録層が結晶化するための核の役割を果たし、初期化プロセスに必要な熱量が少なくなるので、プロセス時間短縮が可能であるとしている。

【0008】特開平10-226173（TDK）の場

合、 $\text{AgInSbTe}$ 系相変化記録材料を用いるために、 $\text{Sb}$ 結晶膜を形成した後、 $\text{AgInTe}$ 系膜を形成して、混合プロセスにより $\text{Sb}$ 結晶相中に $\text{AgSbTe}$ 等の非晶質相を分散させている。 $\text{Sb}$ 結晶相の存在により反射率が高く、結果的に短時間で初期化状態を達成している。また、この方法では、1回のみの記録の追記型メモリとして使用する場合は、混合プロセスすら必要ないとしている。

【0009】特開平9-161316（三菱化学）の場合、 $\text{SbxTe}_{1-x}$ （ $0.3 < x < 0.5$ ）からなる結晶化促進層を設けることで、パルクイレース初期化プロセスに要する時間を短縮できるとしている。特開平11-96596（旭化成工業）の場合、結晶化促進層を設けることで、 $\text{Ge-Sb-Te}$ 系相変化記録媒体の初期化プロセスが不要になるとしている。

【0010】特開平5-342629（株マクセル）、特開平9-161316（三菱化学）の場合、初期化時間を短縮することは可能であるが、ほとんどの場合、初期化プロセスは必ず行う必要がある。つまり、記録層の結晶化温度が低くて、記録自体が結晶化しやすい場合に限って、初期化プロセスが不要となるのである。具体的には触れられていないが、この状況は、特開平11-96596（株旭化成工業）の場合も同様と考えられる。また、特開平10-226173（TDK）の場合は、基本的に混合プロセスが必要であり、やはり、初期化不要であるのは、記録層の結晶化温度が低くて、記録自体が結晶化しやすい場合に限られる。このように初期化不要の光情報記録媒体を実現するためには、記録自体の結晶化し易さが前提となる。ところが、このように結晶化し易い材料を用いた場合、アモルファス記録マークの保存信頼性が低下してしまう。このように、記録マークの保存信頼性と結晶化促進層による初期化不要の達成にはトレードオフの関係があるのである。

【0011】特開平5-342629（株マクセル）、特開平9-161316（三菱化学）では、保存信頼性の問題に触れており、対処方法として促進層の厚みを薄くすることが開示されている。しかし、低い結晶化温度の材料を用いたことによる記録層自体の結晶しやすさにはなんら変わりはなく、やはり、アモルファス記録マークの保存信頼性が低下する問題は残るものである。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような不都合を解消し、初期化プロセスが不要とし、保存信頼性に優れ、かつ低コストである相変化型の光情報記録媒体及びその製造方法を提供することをその課題とするものである。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意検討を重ねた結果、特定の原子を含む結晶化促進層を設けることにより、上記課題が達成

されるということを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明によれば、 $\text{Sb}$ 及び $\text{Te}$ を有する相変化記録材料を記録層とする光情報記録媒体であって、該記録層が空間群 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ に属する準安定 $\text{Sb}$ 、 $\text{Te}$ 相を有し、かつ該記録層の少なくとも一部分に接して $\text{Bi}$ 原子を含む結晶化促進層を設けたことを特徴とする光情報記録媒体及び基板上に少なくとも第1の誘電体層、空間群 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ に属する準安定 $\text{Sb}$ 、 $\text{Te}$ 相を有する記録層、第2の誘電体層及び反射放熱層を、真空製膜法により積層する工程を有する光情報記録媒体の製造方法において、該記録層の少なくとも一部分に接して $\text{Bi}$ 原子を含む結晶化促進層を製膜する工程を有することを特徴とする光情報記録媒体の製造方法が提供される。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明の光情報記録媒体は、基板上に少なくとも第1の誘電体層、記録層、第2の誘電体層及び反射放熱層を積層したものであって、記録層は、空間群 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ に属する準安定 $\text{Sb}$ 、 $\text{Te}$ 相を有し、かつ記録層の少なくとも一部分に接して $\text{Bi}$ 原子を含む結晶化促進層を設けたものである。この光情報記録媒体は、レーザビーム照射により記録層が結晶状態と非晶状態を可逆的に変化することを利用して記録、再生、消去を行う相変化型の光情報記録媒体である。

【0015】本発明の光情報記録媒体は、基板上に上記各膜を真空製膜法により製膜して作製されるが、記録層の少なくとも一部分に接して $\text{Bi}$ 原子を含む結晶化促進層を設けたことにより、上記の準安定 $\text{Sb}$ 、 $\text{Te}$ 相を有する記録層は、製膜プロセス後には結晶化している。このため、上記の準安定 $\text{Sb}$ 、 $\text{Te}$ 相を有する記録層を用いた光情報記録媒体においては、従来必要であった初期化プロセスが不要となり、スループットが向上し、低コストとなるものである。

【0016】本発明において結晶化促進層は、 $\text{Bi}$ 原子を含んでいる。例えば、 $\text{Bi}$ 単体、 $\text{Bi}$ 合金（固溶体、金属間化合物、共晶など）、 $\text{Bi}$ 混合物などである。本発明において使用可能な $\text{Bi}$ 合金としては、 $\text{Bi}$ と、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Po}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Pu}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{Th}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Tl}$ 、 $\text{U}$ 、 $\text{Cl}$ 及び $\text{Br}$ から選ばれた少なくとも1種の元素とからなる合金等を挙げることができる。この場合、同化合物中において $\text{Bi}$ の組成比は原子数濃度で通常は、 $5\text{atom}\% \sim 100\text{atom}\%$ 、好ましくは、 $25\text{atom}\% \sim 100\text{atom}\%$ 、より好ましくは、 $40\text{atom}\% \sim 100\text{atom}\%$ である。

【0017】本発明においては、結晶化促進層は記録層の全面に接して設けてもよく、一部分に接して設けても

よい。また、結晶化促進層は第1の誘電体層と記録層との間に設けてよく、また、記録層と第2の誘電体層との間に設けてもよく、さらにその両方に設けてもよい。結晶化促進作用の効果的な発揮及びスループットの向上の観点から、第1の誘電体層と記録層との間に設けることが望ましい。また、結晶化促進層は連続膜であってもよく、島状の不連続膜であってもよく、共に所望の結晶化促進効果が得られる。結晶化促進層は、スパッタリング、蒸着などの真空製膜法で形成される。結晶化促進層の膜厚は通常は、0.2~10nm、好ましくは0.4 10 ~5.0nm、より好ましくは、0.8~2.0nmである。また、結晶化促進層の膜厚は、記録層膜厚の1/100~1/2であることが望ましく、さらに望ましくは、1/50~1/4、またさらに望ましくは1/25~1/10である。結晶化促進層の膜厚が上記の範囲内であると、所望の結晶化促進効果がえられると共に、記録時に記録層と結晶化促進層の混ざり合いの影響を少なくすることができ、品質のより安定した光記録情報媒体の提供が可能となる。

【0018】本発明の光情報記録媒体の記録層には、空間群Fm3mに属する準安定Sb<sub>2</sub>Te相を有する記録層が使用される。そして、保存信頼性の向上、記録特性の向上など、必要に応じて、該記録層にIb族元素、II族元素、III族元素、IV族元素、V族元素、VI族元素、希土類元素及び遷移金属元素から選ばれた元素の少なくとも1種が添加される。

【0019】添加元素は、空間群Fm3mに属する準安定Sb<sub>2</sub>Te相の出現を妨げない範囲で、かつ記録層の結晶化温度が、200℃を越えない範囲で添加することができる。記録層の結晶化のしやすさは、いずれの元素を添加した場合においても記録層の結晶化温度に依存し、結晶化温度が低いほど結晶化しやすい。記録層の結晶化温度は、熱分析により求めることができ、昇温速度10℃/分での測定値においては、結晶化温度が200℃を越えると、製膜プロセスを経ただけでは結晶化しなくなるので好ましくない。結晶化温度は、好ましくは、120℃~200℃、より好ましくは、145~190℃、さらに好ましくは155~180℃であり、この範囲において、上記元素を添加することができる。

【0020】上記元素の中では、Geが特有な添加元素である。Geは保存信頼性、記録特性を向上させる効果が顕著であり、Geは、Geだけを単独で添加してもよく、他の元素と共に添加してもよい。このような記録層としては、例えば、Sb、Te主成分として、Geのみを添加したGeSbTe、Ag、Inと共に添加したGeAgInSbTe、Inと共に添加したGeInSbTe、Agと共に添加したGeAgSbTeなどがある。なお、ここでいうGeSbTeは、従来から知られている化合物系材料のGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系とは異なったものである。従来から知られているGe<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系 50

がGeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系であるのに対し、本発明では、あくまでもSb<sub>2</sub>Te準安定相とアモルファス相との間の相転移において光学的性質が変化することを利用したものである。また、組成範囲も大きく異なっている。Geの添加量としては、添加量が少なすぎると、添加元素としての効果が小さくなってしまい、好ましくない。逆に多すぎると、Sb<sub>2</sub>Te準安定相の形成が困難となるため好ましくない。よって、好ましくは0.5atom%以上10atom%未満であり、より好ましくは2atom%以上10atom%未満であり、さらに好ましくは4atom%以上10atom%未満である。

【0021】記録層の膜厚は通常は、10~100nm、好ましくは、15~35nm、より好ましくは、17~25nmである。10nmより薄いと、光吸収能が低下し記録層としての機能を失い、100nmより厚いと、透過光が少なくなるため干渉効果が期待できなくなる。

【0022】本発明による光情報記録媒体の1例を図1に示す。1が基板、2が第1の誘電体層、3が結晶化促進層、4が記録層、5が第2の誘電体層、6が反射放熱層であり、7は必要に応じて6の上に設けられる有機環境保護層(UV硬化樹脂層)である。

【0023】本発明において、第1及び第2の誘電体層(保護層)2及び5としては、SiO<sub>x</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の金属酸化物、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN、TiN、BN、ZrN等の窒化物、ZnS、Ta<sub>2</sub>S<sub>5</sub>等の硫化物、SiC、TaC、B<sub>4</sub>C、WC、TiC、ZrC等の炭化物が挙げられる。これらの材料は、単体で保護層として用いることができ、また、混合物として用いることもできる。例えば、混合物としては、ZnSとSiO<sub>x</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とSiO<sub>x</sub>が挙げられる。これら材料物性は、熱伝導率、比熱、熱膨張係数、屈折率及び基板材料もしくは記録層材料との密着性等があり、融点が高く、熱膨張係数が小さく、密着性がよいといったことが要求される。特に第2の誘電体層は、繰り返しオーバーライト特性を左右する。

【0024】第1の誘電体層2の膜厚は、50~250nmの範囲として、75nm~200nmが好ましい。50nmより薄くなると、耐環境性保護機能の低下、耐熱性低下、蓄熱効果の低下となり好ましくない。250nmより厚くなると、スパッタ法等による製膜過程において、膜温度の上昇により膜剥離やクラックが生じたり、記録時の感度の低下をもたらすので好ましくない。第2の誘電体層5の膜厚は10nm~100nmの範囲とし、15nm~50nmが好ましい。第2の誘電体層の場合、10nmより薄いと、基本的に耐熱性が低下し好ましくない。100nmを越えると、記録感度の低下、温度上昇による膜剥離、変形、放熱性の低下により 50

繰り返しオーバーライト特性が悪くなる。

【0025】反射放熱層6としては、Al、Au、Cu、Ag、Cr、Sn、Zn、In、Pd、Zr、Fe、Co、Ni、Si、Ge、Sb、Ta、W、Ti、Pb等の金属を主とした材料の単体又は合金、その混合物を用いることができる。必要に応じて、異なる金属、合金又は混合物を複数積層してもよい。この層は、熱を効率的に放散させることが重要であり、膜厚は、30nm～250nm、好ましくは、50nm～150nmである。膜厚が厚すぎると、放熱効率が大きすぎて感度が悪くなり、薄すぎると、感度は良好であるが繰り返しオーバーライト特性が悪くなる。特性としては、熱伝導率が高く、高融点で保護層材料との密着性がよいこと等が要求される。

【0026】上記の材料、構成による光情報記録媒体は、例えば、波長が635nmの半導体レーザーでNA0.6か、あるいは650nmの半導体レーザーでNA0.6のピックアップを用い記録再生することができる。記録方法としては、例えば、Pulse Width Modulationで変調コードがEFM又はEFM+ [8/16RL(2,10)]方式を用いることができる。この場合、パルスは、先頭パルスとその後のマルチパルス部に分かれる。マルチパルス部は、加熱、冷却を繰り返す行うためのものである。また、上記の場合、各パワーの関係は、加熱(記録)パワー>消去パワー>冷却パワーとなっていて、冷却パワーは読み出しパワー程度まで下げる。線速は、通常、3.5m/sec～8.5m/sec、読み出しパワーは1mW以下で行うが、これに限るものではない。

【0027】本発明においては、また、上記課題を達成するために、基板上に少なくとも、第1の誘電体層、記録層、第2の誘電体層、反射放熱層を積層し、記録層の少なくとも一部分に接して結晶化促進層を設け、結晶化促進層をAl、Al化合物、In、In化合物、Tl、Tl化合物のいずれかとする。本発明では、これらの結晶化促進層が記録層に混合する際に記録層の結晶化温度を上昇させることを利用し、初期化不要でかつ保存信頼性に優れた優れた光情報記録媒体となるものである。Al、Al化合物、In、In化合物、Tl、Tl化合物は成膜時に結晶化しており、記録層の成膜時には、結晶核の役割を果たし、記録層の結晶化を促進する。そのため、記録層は成膜後には結晶化している。

【0028】一方、Al、In、Tlは成膜時には結晶化促進層として存在するが、いずれも融点が低いことから、(Al(660℃)、In(156℃)、Tl(302℃))、レーザー等のエネルギービーム照射によって情報を記録する際に融解し、容易に記録層と混合する。また、Al、In、Tl等の周期表における3族元素は記録層に添加した場合、記録層の結晶化温度を上昇させる効果がある。よって、確実な結晶化を狙い結晶化

温度の低い記録層材料を用いた場合でも、記録時に結晶化促進層が記録層と混合し、結晶化温度が上昇するために、保存信頼性に優れた記録状態とすることができる。なお、促進層は記録時に消滅することから、記録マークの結晶化を促進することがない。この点からも、本発明における記録状態は保存信頼性に優れたものとすることができる。

【0029】本発明において、促進層と記録層が混合後、記録マークの結晶化温度は160℃以上であることが望ましい(結晶化温度は昇温レート10℃/分のDSC測定により求める)。混合後の結晶化温度は、促進層と記録層の膜厚、および混合前の記録層の結晶化温度を最適化することにより調整する。結晶化促進層は連続膜であっても、島状の不連続膜であっても、どちらでもよく、共に所望の効果が得られる。結晶化促進層の膜厚は、記録層との混合による特性への影響を考えた場合、薄い方が好ましいが、促進層としての効果の維持、結晶化温度を上昇させるという観点からは、ある程度厚い方がよい。好ましくは、記録層の膜厚の1/100以上1/2以下程度であることが望ましい。また、好ましくは、0.5nm～10nm以下である。このようにすることにより、促進層が結晶化促進効果を十分発揮し、保存信頼性を向上させ、さらに記録時に記録層と結晶化促進層の混ざり合いの影響を少なくすることができる。記録層としては、AgInSbTe、GeSbTe、GeInSbTe、GeAgInSbTe系材料などがある。これらの系には、さらなる特性の向上を目的として、他元素を添加してもよい。

#### 【0030】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、これら実施例によって本発明はなんら制限されるものではない。本実施例では5チャンバーを有する枚葉型スパッタ装置にて成膜を行った。今回の成膜では5チャンバーを有する装置で行ったが、チャンバー数は5個にこだわる必要はなく、5個以上であれば生産上可能である。各成膜の内訳を以下に示す。

成膜室1(以下PC1と略記): ZnS・SiO<sub>2</sub>  
(第1の誘電体層)

成膜室2(以下PC2と略記): 結晶化促進層

成膜室3(以下PC3と略記): 記録層

成膜室4(以下PC4と略記): ZnS・SiO<sub>2</sub>  
(第2の誘電体層)

成膜室5(以下PC5と略記): Al合金(反射放熱層)

#### 【0031】実施例1～20

射出成形により直径120cm、厚さ0.6mmのポリカーボネート基板(以下PC基板と略記)を作製した。PC1で、このPC基板の上に、以下の条件によりZnS・SiO<sub>2</sub>膜をスパッタリング法で形成した。

ターゲット材: SiO<sub>2</sub>(20.5mol%)、ZnS



(79.5mol%)

投入電力: RF 4kW/8インチターゲット

ガス圧力: 2mTorr

ガス種: Ar

膜厚: 190nm

次に、PC2で、以下の条件によりBi膜(結晶化促進層)を形成した。

ターゲット材: Bi

投入電力: DC 0.4kW/8インチターゲット

ガス圧力: 2mTorr

ガス種: Ar

膜厚: 0.75nm、2.5nm、5.0nm

次に、PC3で、以下の条件により、表1に挙げた組成を有する空間群Fm3mに属する準安定Sb、Te相を有する記録層(記録層)を形成した。ターゲット材: 合金ターゲット(組成は表1に示す)

投入電力: DC 0.4kW/8インチターゲット

ガス圧力: 2mTorr

ガス種: Ar

膜厚: 15nm

続いて、PC4で、以下の条件によりZnS・SiO<sub>2</sub>膜(第2の誘電体層)をスパッタリング法で形成した。

ターゲット材: SiO<sub>2</sub>(20.5mol%)、ZnS(79.5mol%)

投入電力: RF 4kW/8インチターゲット

ガス圧力: 2mTorr

ガス種: Ar

膜厚: 20nm

次に、PC5で、以下の条件によりAl合金膜(反射放熱層)を形成した。

ターゲット材: Al合金

投入電力: DC 5kW/8インチターゲット

ガス圧力: 2mTorr

ガス種: Ar

膜厚: 140nm

さらに、上記Al合金膜の上にUV硬化樹脂を3μm厚に塗布した後、UV光を照射して有機環境保護層を形成し、本発明による相変化型光ディスクを作製した。

#### 【0032】実施例21~25

実施例1~20において、結晶化促進層をBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、BiSb、BiInとした以外は上記と同様にして、実施例21~25とした。

比較例1~25

実施例1~20において、結晶化促進層を設けない以外は上記と同様にして、それぞれ比較例1~25の相変化型光ディスクとした。

【0033】表1に実施例1~25で作製した相変化型光ディスクについて、成膜後に測定した反射率を示す。

実施例1~25では18%以上であり、記録層が結晶膜であることが分かる。X線回折装置により記録層の結晶構造を調べたところ、いずれも空間群Fm3mに属するものであった。反射率は、結晶化促進層の膜厚0.75nmの場合でも18%以上であった。結晶化促進層は膜厚が0.75nmの場合には薄膜状になっておらず、膜厚が2.5nm及び5.0nmの場合には連続膜であった。

【0034】実施例1~25において、初期化プロセスを行わずに情報の記録再生を行ったところ、問題なく記録再生を行うことができた。特に、Ge含有の記録層では、繰り返し記録特性が極めて良好であり、保存性信頼性も良好であった。一方、比較例1~25においては、初期化プロセス無しでは情報の記録再生を行うことができなかった。以上の結果より、本発明による相変化型光ディスクでは、記録層は成膜完了時にはすでに結晶化しており、初期化プロセスが不要であることが確認された。

【0035】実施例26~28及び比較例26~28表2の記録層を用いた以外は実施例1~25と同様にして、実施例26~28及び比較例26~28の相変化型光ディスクとした。これらについて、成膜後の反射率、保存信頼特性を評価した。保存信頼特性は、記録線速7.0m/s、記録パワー13mWで記録した後、80℃85%雰囲気下に100時間保存後、再生線速3.5m/s、再生パワー0.8mWで3T信号のジッタを評価し行った。実施例26~28では反射率18%以上であり、保存信頼性も良好であった。これらに対し、比較例26では、反射率18%以上であったが、保存信頼性が満足されなかった。一方、比較例27では保存信頼性は満足されたが、反射率が面内でばらついてしまい、面内の一部では5%以下となってしまう。また、比較例28では保存信頼性は満足されたが、反射率が5%以下であり、記録膜が結晶化しなかった。なお、比較例27、28のメディアは結晶化が不十分であるか又は結晶化しなかったが、通常のレーザー初期化を試みたところ、必要なレーザーパワーは、結晶化促進層がない場合に比べて、1/3のパワーで行うことができた。また同パワーで行った場合には、初期化時間が半分以下になることが分かった。以上の結果より、記録層の結晶化温度が145℃~190℃となる範囲で元素を添加するのが好ましいことが分かった。また、200℃以上の範囲で添加した場合でも、結晶化促進層を設けることで、通常のレーザー初期化時間が大幅に短縮されることが分かった。これらの条件と結果を表1及び表2に示す。

#### 【0036】

【表1】

| 実施例 | 記録材料   |           |              |         |      | 促進層                             | 反射率 [%] |
|-----|--------|-----------|--------------|---------|------|---------------------------------|---------|
| 1   |        |           | Sb 68        | Te 28   | Ge 4 | Bi                              | >18     |
| 2   |        | In 3      | Sb 71        | Te 22   | Ge 4 | Bi                              | >18     |
| 3   | Ag 0.5 | In 7.5    | Sb 65        | Te 27   |      | Bi                              | >18     |
| 4   | Ag 0.5 | In 5      | Sb 68.5      | Te 24   | Ge 2 | Bi                              | >18     |
| 5   | Ag 1   | In 3      | Sb 71        | Te 22   | Ge 3 | Bi                              | >18     |
| 6   |        |           | Sb 70.5      | Te 22.5 | Ge 7 | Bi                              | >18     |
| 7   |        |           | Sb 74        | Te 20   | Ge 6 | Bi                              | >18     |
| 8   |        |           | Sb 69        | Te 22   | Ge 9 | Bi                              | >18     |
| 9   | Ag 4   | In 7      | Sb 61        | Te 28   |      | Bi                              | >18     |
| 10  | Ag 0.5 | In 1      | Sb 71.5      | Te 22   | Ge 5 | Bi                              | >18     |
| 11  |        | In 2      | Sb 68        | Te 25   | Ge 5 | Bi                              | >18     |
| 12  | Ag 0.5 | In 3      | Sb 79.5      | Te 13   | Ge 4 | Bi                              | >18     |
| 13  | Ag 1   | In 8      | Sb 66        | Te 25   |      | Bi                              | >18     |
| 14  | Ag 1   | In 4      | Sb 70        | Te 22   | Ge 3 | Bi                              | >18     |
| 15  |        |           | Sb 74        | Te 21   | Ge 5 | Bi                              | >18     |
| 16  | Ag 0.5 | In 2      | Al 2 Sb 69.5 | Te 24   | Ge 2 | Bi                              | >18     |
| 17  | Ag 2   | Au 2 In 3 | Sb 62        | Te 28   | Ge 3 | Bi                              | >18     |
| 18  | Ag 0.5 | In 3      | Sb 72.5      | Te 22   | Ge 2 | Bi                              | >18     |
| 19  | Ag 3   | In 2      | Sb 68        | Te 21   | Ge 4 | V 2 Bi                          | >18     |
| 20  |        | In 2      | Sb 69        | Te 26   | Ge 3 | Bi                              | >18     |
| 21  |        | In 3      | Sb 71        | Te 23   | Ge 3 | Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> | >18     |
| 22  | Ag 0.5 | In 1      | Sb 68.5      | Te 28   | Ge 4 | Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> | >18     |
| 23  | Ag 5   | In 3      | Sb 55        | Te 35   | Ge 2 | BiSb                            | >18     |
| 24  | Ag 0.5 | In 4.5    | Sb 61.5      | Te 31.5 | Ge 2 | BiSb                            | >18     |
| 25  |        |           | Sb 70        | Te 26   | Ge 4 | BiIn                            | >18     |
| 比較例 |        |           |              |         |      | 促進層                             | 反射率     |
| 1   |        |           | Sb 68        | Te 28   | Ge 4 | なし                              | <5      |
| 2   |        | In 3      | Sb 71        | Te 22   | Ge 4 | なし                              | <5      |
| 3   | Ag 0.5 | In 7.5    | Sb 65        | Te 27   |      | なし                              | <5      |
| 4   | Ag 0.5 | In 5      | Sb 68.5      | Te 24   | Ge 2 | なし                              | <5      |
| 5   | Ag 1   | In 3      | Sb 71        | Te 22   | Ge 3 | なし                              | <5      |
| 6   |        |           | Sb 70.5      | Te 22.5 | Ge 7 | なし                              | <5      |
| 7   |        |           | Sb 74        | Te 20   | Ge 6 | なし                              | <5      |
| 8   |        |           | Sb 69        | Te 22   | Ge 9 | なし                              | <5      |
| 9   | Ag 4   | In 7      | Sb 61        | Te 28   |      | なし                              | <5      |
| 10  | Ag 0.5 | In 1      | Sb 71.5      | Te 22   | Ge 5 | なし                              | <5      |
| 11  |        | In 2      | Sb 68        | Te 25   | Ge 5 | なし                              | <5      |
| 12  | Ag 0.5 | In 3      | Sb 79.5      | Te 13   | Ge 4 | なし                              | <5      |
| 13  | Ag 1   | In 8      | Sb 66        | Te 25   |      | なし                              | <5      |
| 14  | Ag 1   | In 4      | Sb 70        | Te 22   | Ge 3 | なし                              | <5      |
| 15  |        |           | Sb 74        | Te 21   | Ge 5 | なし                              | <5      |
| 16  | Ag 0.5 | In 2      | Al 2 Sb 69.5 | Te 24   | Ge 2 | なし                              | <5      |
| 17  | Ag 2   | Au 2 In 3 | Sb 62        | Te 28   | Ge 3 | なし                              | <5      |
| 18  | Ag 0.5 | In 3      | Sb 72.5      | Te 22   | Ge 2 | なし                              | <5      |
| 19  | Ag 3   | In 2      | Sb 68        | Te 21   | Ge 4 | V 2 なし                          | <5      |
| 20  |        | In 2      | Sb 69        | Te 26   | Ge 3 | なし                              | <5      |
| 21  |        | In 3      | Sb 71        | Te 23   | Ge 3 | なし                              | <5      |
| 22  | Ag 0.5 | In 1      | Sb 68.5      | Te 28   | Ge 4 | なし                              | <5      |
| 23  | Ag 5   | In 3      | Sb 55        | Te 35   | Ge 2 | なし                              | <5      |
| 24  | Ag 0.5 | In 4.5    | Sb 61.5      | Te 31.5 | Ge 2 | なし                              | <5      |
| 25  |        |           | Sb 70        | Te 26   | Ge 4 | なし                              | <5      |

【0037】

\* \* 【表2】

|       | 母相                 | 添加元素       | 結晶化促進層 | 結晶化温度[°C] | 反射率[%] | 保存信頼性 (σ/Tw%) |
|-------|--------------------|------------|--------|-----------|--------|---------------|
| 比較例26 | Sb <sub>3</sub> Te | なし         | Bi     | 120       | >18    | マーク消失         |
| 実施例26 | Sb <sub>3</sub> Te | Au, In, Ge | Bi     | 145       | >18    | 11.8%         |
| 実施例27 | Sb <sub>3</sub> Te | Ge         | Bi     | 155       | >18    | 8.9%          |
| 実施例28 | Sb <sub>3</sub> Te | Ag, In, Ge | Bi     | 185       | 18.2   | 9.2%          |
| 比較例27 | Sb <sub>3</sub> Te | Ge         | Bi     | 195       | 5~18   | 9.5%          |
| 比較例28 | Sb <sub>3</sub> Te | Ge, In     | Bi     | 210       | <5     | 8.5%          |

【0038】 [実施例29~34] 射出成形により直径120cm、厚さ0.6mmのポリカーボネート基板(以下PC基板)を形成した。PC1で、以下の条件によりZnS、SiO<sub>2</sub>膜をスパッタリング法で形成した。

ターゲット材: SiO<sub>2</sub> (20.5mol%)、ZnS 50

(79.5mol%)

投入電力: RF 4kW/8インチターゲット、

ガス圧力: 2mTorr

ガス種: Ar

膜厚: 190nm

PC2で、以下の条件により、表3の結晶化促進層を形



成した。

ターゲット材：表3

投入電力：DC0.4kW/8インチターゲット、

ガス圧力：2mTorr

ガス種：Ar

膜厚：表3

PC3で、以下の条件により、表3の記録層を形成した。ここで、記録層としては、結晶化温度が160℃未満であり、結晶化しやすい材料を用いた。

ターゲット材：表3

投入電力：DC0.4kW/8インチターゲット、

ガス圧力：2mTorr

ガス種：Ar

膜厚：表3

PC4で、以下の条件によりZnS、SiO<sub>2</sub>膜をスパッタリング法で形成した。

ターゲット材：SiO<sub>2</sub> (20.5mol%)、ZnS (79.5mol%)

投入電力：RF4kW/8インチターゲット、

ガス圧力：2mTorr

ガス種：Ar

膜厚：20nm

PC5で、以下の条件によりAl膜を形成した。

ターゲット材：Al

投入電力：DC5kW/8インチターゲット、

ガス圧力：2mTorr

ガス種：Ar

膜厚：140nm

UV硬化樹脂を塗布した後、UV光を照射した。

【0039】【比較例29~34】射出成形により直径120cm、厚さ0.6mmのポリカーボネート基板（以下PC基板）を形成した。PC1で、以下の条件によりZnS、SiO<sub>2</sub>膜をスパッタリング法で形成した。

ターゲット材：SiO<sub>2</sub> (20.5mol%)、ZnS (79.5mol%)

投入電力：RF4kW/8インチターゲット、

ガス圧力：2mTorr

ガス種：Ar

膜厚：190nm

PC2で、以下の条件により、表3の結晶化促進層を形成した。

ターゲット材：表3

投入電力：DC0.4kW/8インチターゲット、

ガス圧力：2mTorr

ガス種：Ar

10 膜厚：表3

PC3で、以下の条件により、表3の記録層を形成した。ここで、記録層としては、結晶化温度が160℃未満であり、結晶化しやすい材料を用いた。

ターゲット材：表3

投入電力：DC0.4kW/8インチターゲット、

ガス圧力：2mTorr

ガス種：Ar

膜厚：表3

20 PC4で、以下の条件によりZnS、SiO<sub>2</sub>膜をスパッタリング法で形成した。

ターゲット材：SiO<sub>2</sub> (20.5mol%)、ZnS (79.5mol%)

投入電力：RF4kW/8インチターゲット、

ガス圧力：2mTorr

ガス種：Ar

膜厚：20nm

PC5で、以下の条件によりAl膜を形成した。

ターゲット材：Al

投入電力：DC5kW/8インチターゲット、

30 ガス圧力：2mTorr

ガス種：Ar

膜厚：140nm

UV硬化樹脂を塗布した後、UV光を照射した。

【0040】これらの条件と結果を表3及び表4に示す。

【0041】

【表3】

|       | 結晶化促進層 |            | 記録層      |           |    |    |    |    |            |
|-------|--------|------------|----------|-----------|----|----|----|----|------------|
|       | 材料     | 膜厚<br>[nm] | 材料系      | 組成[atom%] |    |    |    |    | 膜厚<br>[nm] |
|       |        |            |          | Ag        | In | Sb | Te | Ge |            |
| 実施例29 | In     | 2          | AgInSbTe | 2         | 2  | 69 | 27 | 0  | 20         |
| 実施例30 | InSb   | 3          | AgInSbTe | 5         | 3  | 67 | 25 | 0  | 20         |
| 実施例31 | InBi   | 3          | AgInSbTe | 1         | 4  | 70 | 25 | 0  | 25         |
| 実施例32 | Tl     | 2          | AgInSbTe | 2         | 2  | 69 | 27 | 0  | 25         |
| 実施例33 | Al     | 2          | GeSbTe   | 0         | 0  | 28 | 52 | 20 | 25         |
| 実施例34 | In     | 2          | GeSbTe   | 0         | 0  | 28 | 52 | 20 | 25         |
| 比較例29 | Bi     | 2          | AgInSbTe | 2         | 2  | 69 | 27 | 0  | 20         |
| 比較例30 | Bi     | 2          | AgInSbTe | 5         | 3  | 67 | 25 | 0  | 20         |
| 比較例31 | Bi     | 2          | AgInSbTe | 1         | 4  | 70 | 25 | 0  | 25         |
| 比較例32 | Bi     | 2          | AgInSbTe | 2         | 2  | 69 | 27 | 0  | 25         |
| 比較例33 | Bi     | 2          | GeSbTe   | 0         | 0  | 28 | 52 | 20 | 25         |
| 比較例34 | Bi     | 2          | GeSbTe   | 0         | 0  | 28 | 52 | 20 | 25         |

【0042】

\* \* 【表4】

|       | 反射率<br>[%] | 保存試験(試験時間[時間]とジッタ[%]) |     |     |     |     |     |      |  |
|-------|------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|--|
|       |            | 50                    | 100 | 200 | 300 | 500 | 750 | 1000 |  |
| 実施例29 | >18        | 7                     | 7   | 7   | 7   | 7   | 7   | 7    |  |
| 実施例30 | >18        | 7                     | 7   | 7   | 7   | 7   | 7   | 7    |  |
| 実施例31 | >18        | 7                     | 7   | 7   | 7   | 7   | 7   | 7    |  |
| 実施例32 | >18        | 7                     | 7   | 7   | 7   | 7   | 7   | 7    |  |
| 実施例33 | >18        | 7                     | 7   | 7   | 7   | 7   | 7   | 7    |  |
| 実施例34 | >18        | 7                     | 7   | 7   | 7   | 7   | 7   | 7    |  |
| 比較例29 | >18        | 9                     | 14  | >15 | >15 | >15 | >15 | >15  |  |
| 比較例30 | >18        | 7                     | 9   | 13  | >15 | >15 | >15 | >15  |  |
| 比較例31 | >18        | 7                     | 10  | 15  | >15 | >15 | >15 | >15  |  |
| 比較例32 | >18        | 7                     | 13  | >15 | >15 | >15 | >15 | >15  |  |
| 比較例33 | >18        | 7                     | 10  | 14  | >15 | >15 | >15 | >15  |  |
| 比較例34 | >18        | 7                     | 10  | 13  | >15 | >15 | >15 | >15  |  |

【0043】表4に示すように、実施例29～34、比較例29～34では成膜後には反射率18%以上であり、記録層はアズデボで結晶化していた。そして、初期化プロセス無しでも情報の記録を行うことができた。そこで、実施例と比較例の保存信頼性の違いを調べた。保存信頼性試験は温度80℃、湿度85%で行った。保存時間と、記録マークエッジのジッタの関係を表4に示す。実施例では優れた信頼性を示したのに対して、比較例ではいずれも300時間以内にジッタが15%を越えていた。なお、実施例において、記録後、記録層の結晶化温度を測定したところ、いずれも160℃以上であった。記録時において記録層と混合した結晶化促進層が、記録層の結晶化温度を上昇させ、保存信頼性を向上させたと考えられる。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、初期化プロセスを不要

とし、保存信頼性に優れた書き換え可能な相変化型の光情報記録媒体及びその製造方法が提供され、光情報記録媒体分野におけるこれらの設計、製作の上に多大の寄与をなすものである。

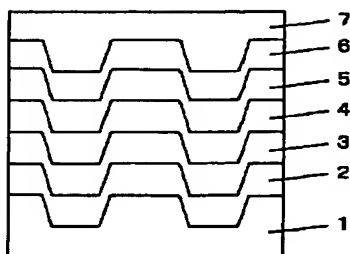
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による相変化型の光情報記録媒体の1例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 第1の誘電体層
- 3 結晶化促進層
- 4 記録層
- 5 第2の誘電体層
- 6 反射放熱層
- 7 有機環境保護層

【図1】



## フロントページの続き

(72)発明者 小名木 伸晃  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 針谷 真人  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 出口 浩司  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 古川 龍一  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 大谷 渉  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 柴田 清人  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 阿萬 康知  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

Fターム(参考) 2H111 FA11 FA12 FA21 FA23 FB05  
FB09 FB12 FB21  
5D029 JA01 JB03 JB16 JB35 JC09  
LA13 LB01 LB07  
5D121 AA01 AA03 EE07